

- PN - FR2774993 A 19990820  
PD - 1999-08-20  
PR - FR19980002000 19980219  
OPD - 1998-02-19  
TI - Articles of diene rubber protected against oxidation by a thin oxygen-impermeable surface layer  
AB - Protection of articles of diene rubber against oxidation by application of a thin surface covering layer of butyl rubber or halogenated butyl rubber. Articles made at least partially of a diene rubber (14) such as natural rubber are protected against oxidation by a thin covering or enveloping layer (16) of oxygen-impermeable butyl rubber or halogenated butyl rubber.  
IN - GEORGET PIERRE  
PA - HUTCHINSON (FR)  
EC - C08J7/04L23+L21/00 ; B32B25/12 ; B32B25/18 ; F16F1/36B  
IC - C08J7/04 ; C09D109/00 ; B32B25/18 ; B29C47/00 ; F16F1/36  
CT - US4978581 A [X]; EP0536439 A [X]; GB2072575 A [A]; JP52094384 A [X]; CA2150880 A [A]  
CTNP - [X] DATABASE WPI Section Ch, Week7738 Derwent Publications Ltd.,  
London, GB; Class A88, AN 77-67507Y XP002083034 & JP 52 094384 A (TOYOTA JIDOSHA KK) , 8 août 1977;  
- [A] DATABASE WPI Section Ch, Week9616 Derwent Publications Ltd.,  
London, GB; Class A11, AN 96-151820 XP002083035 & CA 2 150 880 A (STANDARD PROD CO) , 25 décembre 1995  
● WPI / DERWENT  
TI - Articles of diene rubber protected against oxidation by a thin oxygen-impermeable surface layer  
PR - FR19980002000 19980219  
PN - FR2774993 A1 19990820 DW199945 C08J7/04 011pp  
PA - (HUTC ) HUTCHINSON SA  
IC - B29C47/00 ; B32B25/18 ; C08J7/04 ; C09D109/00 ; F16F1/36  
IN - GEORGET P  
AB - FR2774993 NOVELTY - Protection of articles of diene rubber against oxidation by application of a thin surface covering layer of butyl rubber or halogenated butyl rubber.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- DETAILED DESCRIPTION - Articles made at least partially of a diene rubber (14) such as natural rubber are protected against oxidation by a thin covering or enveloping layer (16) of oxygen-impermeable butyl rubber or halogenated butyl rubber.

- USE - Especially in the fabrication of mounting blocks for internal combustion engines and vibration-absorbing mountings for machines which vibrate, rotate or oscillate and which are subjected to heat.

- ADVANTAGE - The (halogenated)butyl rubber over layer combats oxidative degradation of the diene rubber and thus prevents premature failure of engine mountings etc. which are subjected to adverse conditions.

- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - A diagram showing the cross section of a diene rubber coated with the protective layer.

- diene rubber 14

- enveloping layer 16

- (Dwg.2/7)

OPD - 1998-02-19

AN - 1999-530299 [45]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 774 993

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

98 02000

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 08 J 7/04, C 09 D 109/00, B 32 B 25/18, B 29 C 47/  
00 // F 16 F 1/36

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.02.98.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : HUTCHINSON Société anonyme —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : GEORGET PIERRE.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 20.08.99 Bulletin 99/33.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

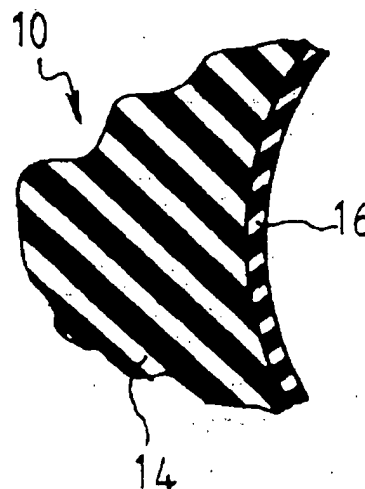
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET ORES.

⑤④ PIÈCES EN CAOUTCHOUC DIÉNIQUE, PROTÉGÉES CONTRE L'OXYDATION.

⑤⑦ Pièce réalisée au moins en partie en caoutchouc dié-  
nique et protégée de l'oxydation par une couche par une  
couche superficielle (16) de caoutchouc butyle ou butyle  
halogéné recouvrant le caoutchouc diénique (14) de la pié-  
ce (10) et l'isolant de l'atmosphère ambiante.

Ces pièces sont en particulier destinées à être utilisées  
en régime dynamique à des températures relativement éle-  
vées.



FR 2 774 993 - A1



PIECES EN CAOUTCHOUC DIENIQUE, PROTEGEES CONTRE L'OXYDATION.

L'invention concerne des pièces réalisées en caoutchouc diénique, par exemple en caoutchouc naturel, ou comportant des parties réalisées en caoutchouc naturel ou en un autre caoutchouc diénique, et qui sont notamment destinées à être utilisées en régime dynamique à des températures supérieures à la normale, voire relativement élevées.

10 C'est le cas par exemple des blocs de support des moteurs à combustion interne et de toutes les pièces de support de machines vibrantes, tournantes, oscillantes ou autres et qui se trouvent à proximité de points chauds.

15 Le caoutchouc de ces pièces est sensible à l'oxydation et vieillit rapidement lorsque la température ambiante s'élève. Son oxydation accélérée par l'élévation de température se traduit par l'apparition de craquelures ou de fissures superficielles qui migrent vers 20 l'intérieur de la masse de caoutchouc et provoquent la rupture prématurée des pièces.

On a proposé, dans le brevet britannique 2 272 932, une garniture d'étanchéité pour vitre de véhicule, qui est réalisée en caoutchouc naturel et qui 25 est coextrudée avec une couche superficielle d'un élastomère EPDM protégeant le caoutchouc naturel contre les agressions de l'environnement, en particulier celles de l'ozone contenu dans l'air ambiant. Ce type de protection connue ne fournirait pas de résultat 30 satisfaisant dans les pièces travaillant en régime dynamique à des températures relativement élevées, essentiellement parce que les EPDM ont de bonnes propriétés de résistance au vieillissement, mais une mauvaise tenue à chaud, leurs caractéristiques mécaniques 35 à température élevée étant très inférieures à leurs caractéristiques mécaniques à température normale (20-

25°C). En outre, leur adhérence au caoutchouc naturel est suffisante pour des pièces utilisées essentiellement de façon statique, mais serait insuffisante pour des pièces destinées à être utilisées essentiellement en régime  
5 dynamique.

Pour les mêmes raisons, il n'est pas envisageable actuellement de réaliser en caoutchouc synthétique les pièces destinées à être utilisées en régime dynamique à des températures relativement élevées,  
10 car le caoutchouc naturel a la meilleure tenue à chaud, son défaut étant sa mauvaise résistance au vieillissement.

L'invention a notamment pour but d'apporter une solution à ce problème.

15 Elle a pour objet des pièces réalisées au moins en partie en caoutchouc diénique et qui sont protégées contre l'oxydation pour pouvoir être utilisées en régime dynamique à des températures relativement élevées avec une durée de service satisfaisante.

20 Elle a encore pour objet des pièces de ce type qui peuvent être réalisées industriellement et sans augmentation sensible de leur prix de revient.

Elle propose, à cet effet, des pièces du type précité, réalisées au moins en partie en un caoutchouc diénique tel par exemple que du caoutchouc naturel,  
25 caractérisées en ce que chaque pièce comprend une couche mince d'une matière imperméable à l'oxygène et entourant ou recouvrant le caoutchouc diénique précité pour le protéger contre l'oxydation, cette matière étant formée  
30 essentiellement de caoutchouc butyle ou de caoutchouc butyle halogéné.

Cette couche de protection a avantageusement une épaisseur inférieure à 1 mm, par exemple de l'ordre de 0,3 à 0,6 mm, elle peut être formée par extrusion  
35 et/ou par moulage, et elle peut recouvrir le caoutchouc

diénique en adhérant à celui-ci ou en l'entourant à distance.

De façon générale, cette couche de protection se caractérise par une bonne tenue au froid, au chaud et en flexion, une excellente adhérence au caoutchouc naturel (quand elle est en caoutchouc butyle halogéné), une imperméabilité à l'oxygène et un faible coût.

Les pièces dont le caoutchouc diénique est revêtu d'une telle couche de protection sont bien protégées contre l'oxydation et conservent leurs propriétés mécaniques même lorsqu'elles sont soumises à des températures élevées, par exemple de l'ordre de 90 à 125°C, auxquelles les caoutchoucs diéniques ne pouvaient pas être utilisés de façon durable dans la technique antérieure.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit, faite à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'une pièce selon l'invention ;

- la figure 2 est une vue schématique agrandie en coupe du détail encerclé II de la figure 1 ;

- les figures 3 et 4 sont des graphes représentant schématiquement la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture de la pièce après un test de vieillissement à température élevée, en fonction de l'épaisseur de la couche de protection ;

- les figures 5 et 6 représentent les résistances résiduelles à la rupture et l'allongement résiduel à la rupture après le test de vieillissement, en fonction de l'épaisseur de la couche de protection ;

- la figure 7 est une vue schématique d'une variante de réalisation de l'invention.



La pièce 10 représentée en figure 1 est par exemple un bloc de support moteur dans le compartiment moteur d'un véhicule automobile et se présente sous forme d'un bloc de caoutchouc diénique, en général de caoutchouc naturel, ayant une forme de diabololo ou analogue et monté entre deux plaques 12 comportant chacune un organe de fixation tel qu'un boulon, une tige filetée ou analogue.

Selon l'invention, le caoutchouc diénique 14 de la pièce 10 est revêtu sur toute sa surface d'une couche superficielle 16 relativement mince de protection contre l'oxydation, cette couche 16 étant à base de caoutchouc butyle halogéné, c'est-à-dire de caoutchouc chlorobutyle ou bromobutyle, et étant formée sur le caoutchouc diénique 14 par extrusion ou coextrusion puis vulcanisation, et/ou par moulage puis vulcanisation.

La très faible perméabilité à l'oxygène des caoutchoucs butyles protège le caoutchouc diénique 14 de l'oxydation, le fait qu'ils soient halogénés procure une excellente adhérence au caoutchouc 14, même en régime dynamique, ce qui, allié à leur élasticité, permet de conserver les propriétés mécaniques de la pièce 10 en régime dynamique à des températures relativement élevées.

Des essais ont été réalisés sur des plaques de caoutchouc naturel vulcanisé, qui ont été recouvertes d'un mélange à base de caoutchouc chlorobutyle avec des épaisseurs variables entre 0,3 et 0,6 mm environ, les couches de caoutchouc chlorobutyle étant vulcanisées par chauffage à 160°C pendant 10 mn.

Ces plaques ainsi revêtues ont été soumises à une température de 125°C pendant 48 h, on a découpé des éprouvettes dans ces plaques et on les a soumises à des essais normalisés pour déterminer leur résistance à la rupture et leur allongement à la rupture en fonction de l'épaisseur de la couche de protection en caoutchouc chlorobutyle.

On voit sur la figure 3 que la résistance à la rupture d'une éprouvette en caoutchouc naturel non protégée soumise au vieillissement précité est d'environ 3 MPa, celle d'une éprouvette protégée par une couche de caoutchouc chlorobutyle de 0,35 mm est de 7 MPa, et celle d'une éprouvette protégée par une épaisseur de 0,625 mm de caoutchouc chlorobutyle est d'environ 9 MPa.

L'allongement à la rupture d'une éprouvette non protégée, après vieillissement, est d'environ 200%, celui d'une éprouvette protégée par une épaisseur de 0,35 mm de caoutchouc chlorobutyle est d'environ 350%, et celui d'une éprouvette protégée par une épaisseur de 0,625 mm de caoutchouc chlorobutyle est d'environ 450%.

Les résistances résiduelles à la rupture et les allongements résiduels à la rupture après vieillissement sont représentés aux figures 5 et 6 respectivement, en pourcentage de la résistance à la rupture et de l'allongement à la rupture d'une éprouvette non soumise au traitement de vieillissement.

On voit qu'une couche de protection d'une épaisseur de 0,625 mm en chlorobutyle permet de conserver un peu plus de 50% de la résistance à la rupture et presque 70% de l'allongement à la rupture, qu'une épaisseur de 0,35 mm de chlorobutyle permet de conserver environ 35% de la résistance à la rupture et presque 55% de l'allongement à la rupture, tandis qu'une éprouvette non protégée et soumise au vieillissement précité ne conserve que 10% de sa résistance à la rupture et 30% de son allongement à la rupture.

Des résultats semblables sont obtenus lorsque les pièces sont en un autre caoutchouc diénique, tel qu'un caoutchouc butadiène ou styrène-butadiène.

Dans la variante de réalisation représentée en figure 7, la pièce 18 comprend un bloc 20 de caoutchouc naturel ou d'un autre caoutchouc diénique monté entre deux plaques 22 comportant chacune un boulon ou une tige

filetée de fixation, et une enveloppe 24 de caoutchouc butyle ou butyle halogéné qui entoure le bloc 20 et est fixée à ses extrémités sur les plaques 22 et/ou sur le bloc 20 de façon à enfermer une faible quantité d'air  
5 autour du bloc 20 et à isoler ce dernier de l'atmosphère ambiante. Lors de l'usage normal de la pièce 18, l'oxygène enfermé à l'intérieur de l'enveloppe 24 est rapidement consommé, sans avoir d'effet sensible sur les caractéristiques mécaniques du bloc 20 de caoutchouc  
10 naturel. On a donc avec l'enveloppe 24 les mêmes effets de protection contre l'oxydation qu'avec la couche de revêtement 16 du mode de réalisation des figures 1 et 2.

L'épaisseur de l'enveloppe 24 peut être de l'ordre d'un millimètre, de façon à être relativement  
15 simple à fabriquer, par exemple par extrusion.

## REVENDEICATIONS

1) Pièce réalisée au moins en partie en un caoutchouc diénique tel par exemple que du caoutchouc naturel, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche mince (16, 24) d'une matière imperméable à l'oxygène et entourant ou recouvrant le caoutchouc diénique (14, 20) précité pour le protéger contre l'oxydation, cette matière étant formée essentiellement de caoutchouc butyle ou butyle halogéné.

10 2) Pièce selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche mince (16) est à base de caoutchouc butyle chloré ou de caoutchouc butyle bromé et adhère au caoutchouc diénique (14) précité.

15 3) Pièce selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la couche de protection (16) a une épaisseur inférieure à 1 mm environ, par exemple de l'ordre de 0,3 à 0,6 mm.

20 4) Pièce selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de protection (16) est formée par extrusion et/ou par moulage.

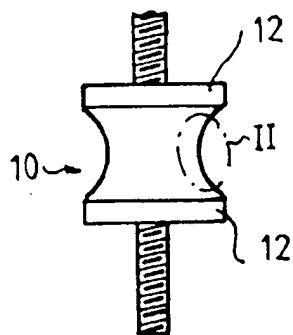
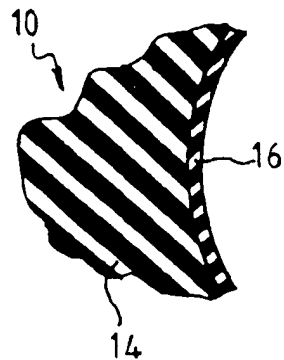
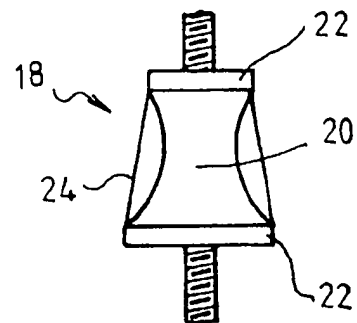
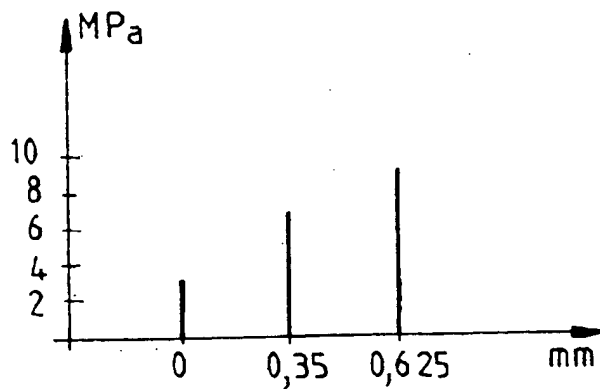
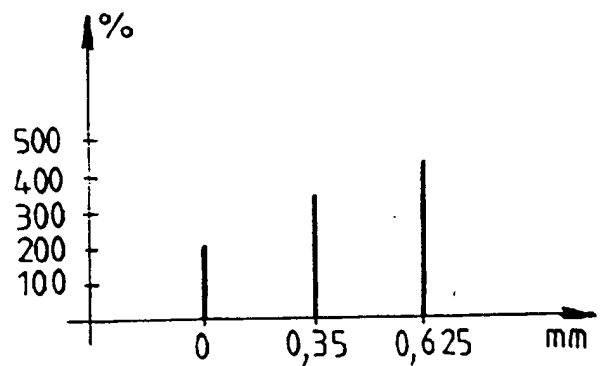
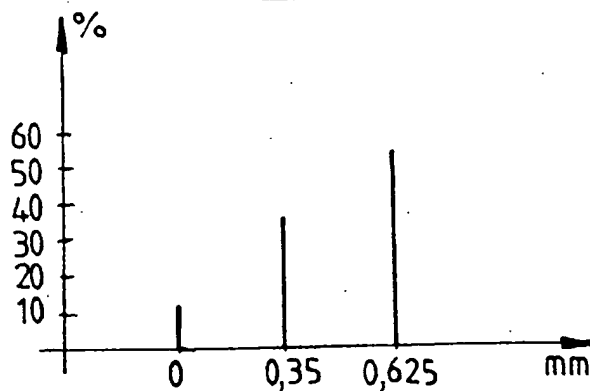
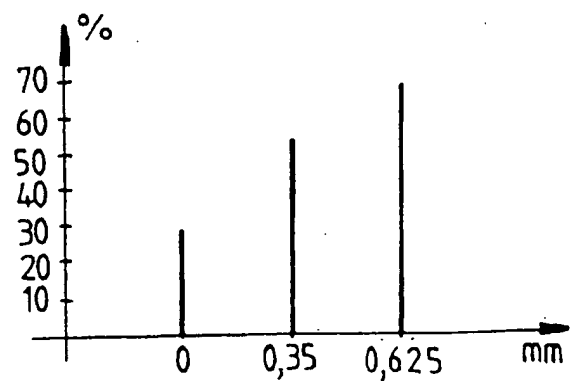
25 5) Pièce selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche mince forme une enveloppe (24) entourant le caoutchouc diénique (20) précité pour l'isoler de l'atmosphère ambiante.

6) Pièce selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'enveloppe (24) est fixée sur le caoutchouc diénique (20) et/ou sur des plaques (22) supportant ce caoutchouc.

30 7) Pièce selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que l'épaisseur de l'enveloppe (24) est de l'ordre du millimètre.

8) Pièce selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est destinée à  
35 être utilisée en régime dynamique à des températures

supérieures à la normale, par exemple de l'ordre de 90°C et davantage.

FIG.1FIG.2FIG.7FIG.3FIG.4FIG.5FIG.6

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

## PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
national

FA 555050

FR 9802000

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 4 978 581 A (FUKAHORI YOSHIHIDE ET AL) 18 décembre 1990 * colonne 3, ligne 67 - colonne 4, ligne 3; revendications 1,6,9; figures 3,4,9; exemples * * colonne 5, ligne 61 - colonne 6, ligne 26 * * colonne 7, ligne 29 - ligne 37 * ---	1,2,5-7
X	EP 0 536 439 A (WESTLAND GUMMIWERKE GMBH & CO) 14 avril 1993 * colonne 2, ligne 23 - ligne 42; revendications 1-3; figure 2 * * colonne 6, ligne 17 - ligne 33 * ---	1,2,4-6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7738 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 77-67507Y XP002083034 & JP 52 094384 A (TOYOTA JIDOSHA KK) , 8 août 1977 * abrégé * ---	1,4,6
A	GB 2 072 575 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 7 octobre 1981 * page 2, ligne 11 - ligne 14; revendications * ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 96-151820 XP002083035 & CA 2 150 880 A (STANDARD PROD CO) , 25 décembre 1995 * abrégé * -----	1,8
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
3 novembre 1998		Pamies Olle, S
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**